

- Noltemeyer, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1351.
- [13] A. Haaland, K.-G. Martinsen, H. V. Volden, W. Kaim, E. Waldhör, W. Uhl, U. Schütz, *Organometallics* **1996**, *15*, 1146. Das im Festkörper dimere $TiN(SiMe_3)_2^{[17b]}$ ist in der Gasphase ebenfalls monomer: D. Shorokhov, A. Haaland, K. W. Klinkhammer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [14] R. Lingnau, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 409; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 436.
- [15] A. Haaland, K. Rydpal, H. P. Verne, W. Scherer, W. R. Thiel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2515; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2443.
- [16] a) C. Janiak, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5924; b) P. Schwerdtfeger, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1660; c) G. Treboux, J.-C. Barthelat, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4870.
- [17] a) H. W. Roesky, M. Scholz, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3829; b) K. W. Klinkhammer, S. Henkel, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *480*, 167.

Charakterisierung von supramolekularen Wasserstoffbrücken-Aggregaten durch MALDI-TOF-Massenspektrometrie nach Markierung mit Ag^{+} **

Katrina A. Jolliffe, Mercedes Crego Calama, Roel Fokkens, Nico M. M. Nibbering, Peter Timmerman* und David N. Reinhoudt*

Synthesen, die auf der Knüpfung nichtkovalerter Bindungen beruhen, sind eine wertvolle Alternative zur klassischen Chemie der kovalenten Bindungen. Sie haben sich für viele wissenschaftliche und technologische Disziplinen, von den Materialwissenschaften bis zur Molekularelektronik, zu einem Gebiet von außerordentlichem Interesse entwickelt.^[1, 2] Die Identifizierung von kleinen, über H-Brücken zusammengehaltenen Dimeren^[3] oder Aggregaten,^[4] die auf Metallkoordination beruhen, ist relativ einfach. Bei großen Mehrkomponenten-Aggregaten, die durch schwache Kräfte zusammengehalten werden, ist die Charakterisierung dagegen schwierig und daher eine der großen Herausforderungen auf diesem Gebiet.^[5]

Die meisten Untersuchungen beruhen auf NMR-Daten der gelösten Verbindungen sowie Dampfdruckosmometrie- und/oder Gelpermeationschromatographie-Daten.^[1, 6] Die NMR-Daten liefern nur Informationen über die Stöchiometrie des Aggregats, die beiden anderen Methoden liefern hingegen mittlere Molekulargewichte, wobei der Fehler bis zu 20% beträgt. Gelegentlich werden Licht- oder Neutronenstreudata-

ten^[7] oder Einkristallröntgenstrukturanalysen veröffentlicht.^[8] Die Charakterisierung von schwach (nichtkovalent) gebundenen Aggregaten durch Massenspektrometrie, der einzigen Technik, die quantitative Daten zur Molekülzusammensetzung liefert, ist allerdings bisher selten gelungen.^[9] Für H-Brücken-Aggregate sind nur zwei Fälle von Lehn et al. und Whitesides et al. beschrieben worden.^[10] Die Ionenmarkierungsmethoden, die sie verwenden, erfordern aber entweder die kovalente Anbindung von Benzo[18]krone-6-Einheiten an eine der Komponenten oder gelingen nur bei extrem stabilen Aggregaten.

Wir beschreiben hier eine neue Ag^+ -Markierungstechnik für die massenspektrometrische Charakterisierung durch H-Brücken zusammengehaltener Mehrkomponenten-Aggregate. Die Methode basiert auf der bemerkenswert hohen Affinität von Ag^+ -Ionen für manche aromatische π -Donorsysteme^[11, 12] und Cyangruppen,^[13] und sie eröffnet einen zerstörungsfreien Weg zu positiv geladenen H-Brücken-Aggregaten, die einfach durch Flugzeitmassenspektrometrie mit matrixunterstützter Laserdesorptionsionisierung (MALDI-TOF-MS)^[14] detektiert werden können. Die Methode ist sowohl auf thermodynamisch stabile (Typ A) als auch weniger stabile (Typ B) anwendbar (Abb. 1). Außerdem zeigen wir, daß die MALDI-TOF-MS-Daten im Einklang mit den 1H -NMR-spektroskopischen Daten zur Stabilität dieser Aggregate in Lösung sind.^[8d, 15]

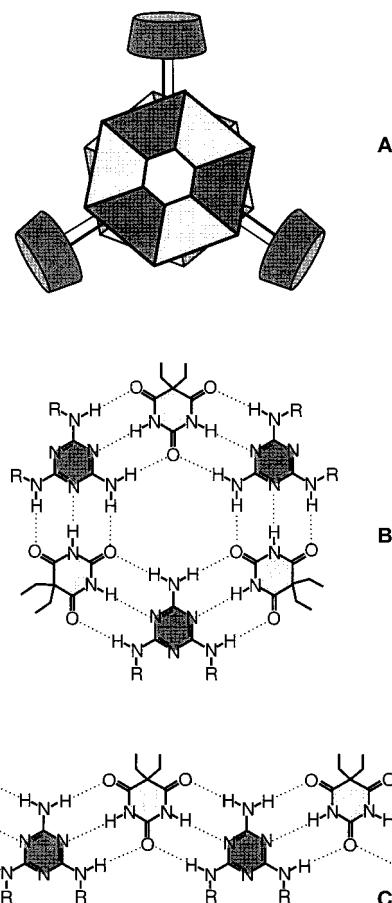


Abb. 1. H-Brücken-Aggregate unterschiedlicher thermodynamischer Stabilität: cyclische Neunkomponenten- (Typ A), cyclische Sechskomponenten- (Typ B) und lineare, nicht definierte Aggregate (Typ C).

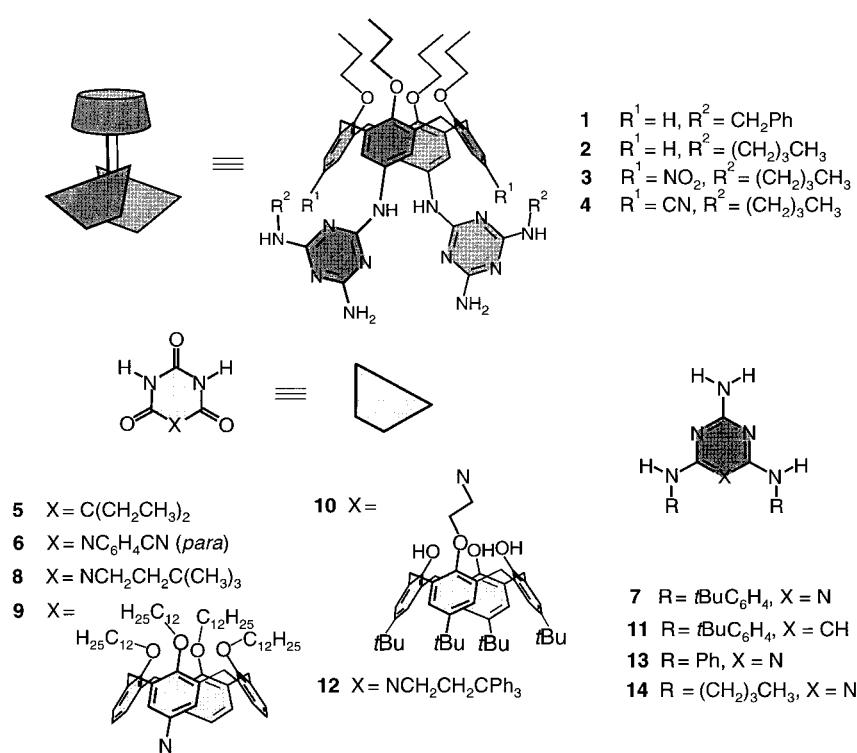
[*] Dr. P. Timmerman, Prof. Dr. Ir. D. N. Reinhoudt, Dr. K. A. Jolliffe, Dr. M. Crego Calama
Laboratory of Supramolecular Chemistry and Technology
University of Twente
PO Box 217, NL-7500 AE Enschede (Niederlande)
Fax: (+31) 53-489-4645
E-mail: smct@ct.utwente.nl
R. Fokkens, Prof. Dr. N. M. M. Nibbering
Institute of Mass Spectrometry
University of Amsterdam.

[**] Wir danken der Europäischen Union für ein Marie-Curie-Forschungsstipendium für Dr. M. Crego Calama (Nr. ERBFMBICT 961445) im Rahmen des TMR-Programms.

Zunächst haben wir Neunkomponenten-Aggregate vom Typ **A** auf Calix[4]aren-Basis untersucht, die in Chloroform sogar bei einer Konzentration von 10^{-4} M thermodynamisch noch stabil sind.^[8a, 15] Alle Versuche, Aggregate vom Typ **A** durch Elektrospray(ES)-MS oder MALDI-TOF-MS zu charakterisieren, waren bisher erfolglos.^[10b, 16] Bei Proben, die durch mindestens 24stündiges Röhren von Aggregaten des Typs **A** mit 1.5 Äquiv. AgCF_3COO in Chloroform hergestellt

$^{13}\text{C}_2^{12}\text{C}_{220}\text{H}_{252}\text{N}_{60}\text{O}_{30} \cdot ^{107}\text{Ag}^+$: 4347.9) bzw. 4620.4 (ber. für $^{13}\text{C}_2^{12}\text{C}_{220}\text{H}_{246}\text{N}_{66}\text{O}_{42} \cdot ^{107}\text{Ag}^+$: 4618.8; Abb. 2b) für die monovalenten Ag^+ -Komplexe. Alternativ können Cyangruppen, wie in **4**, in die Calix[4]aren-Komponente eingeführt werden. Auch in diesem Fall wurde das Signal des monovalenten Ag^+ -Komplexes des Aggregats **A6** im MALDI-TOF-Spektrum registriert ($m/z = 4220.0$; ber. für $^{13}\text{C}_2^{12}\text{C}_{214}\text{H}_{282}\text{N}_{54}\text{O}_{30} \cdot ^{107}\text{Ag}^+$: 4221.9). Dies bestätigt die Bildung von **A6** in Lösung, die schon ^1H -NMR-spektroskopisch festgestellt wurde.^[8a]

Um die Anwendbarkeit der Ag^+ -Markierungstechnik zur Charakterisierung thermodynamisch weitaus weniger stabiler Aggregate zu prüfen, haben wir Typ-**B**-Aggregate aus drei Molekülen des Melamins **7** und äquimolaren Mengen an **5** oder den monosubstituierten Cyanurataten **8–10** und **12** untersucht.^[13] Diese Aggregate sind in Chloroform nur bei Konzentrationen $> 10\text{ mM}$ thermodynamisch stabil, und ihre Charakterisierung durch MALDI-TOF-MS ist bisher nicht gelungen.^[10b, c] In der Literatur gibt es nur ein Beispiel eines Kronenether-derivatisierten Typ-**B**-Aggregats, das durch Ionenmarkierungs-ES-MS charakterisiert wurde.^[10a] Mit der hier beschriebenen MALDI-TOF-MS- Ag^+ -Markierungstechnik wurden die hexameren Aggregate **B1–B7** eindeutig durch ihre entsprechenden Ag^+ -Komplexe identifiziert (experimentelle Daten siehe Tabelle 1). So weist



wurden,^[17] enthalten die MALDI-TOF-Massenspektren der entsprechenden Ag^+ -Komplexe im Falle von Benzyl-substituierten Melaminderivaten (Aggregate **A1**) oder Cyan-substituierten Melaminderivaten (Aggregate **A4–A6**) intensive Signale (Tabelle 1). Zum Beispiel weist das Spektrum des Aggregats **A1** ($\text{R}^2 = \text{Benzyl}$) ein Signal bei $m/z = 4278.3$ auf (ber. für $^{13}\text{C}_2^{12}\text{C}_{226}\text{H}_{276}\text{N}_{48}\text{O}_{30} \cdot ^{107}\text{Ag}^+$: 4276.1; Abb. 2a), während bei den Aggregaten **A2** und **A3** ($\text{R}^2 = \text{Butyl}$) im Massenspektrum im Bereich $1500 < m/z < 8000$ keine signifikanten Signale auftreten.^[18] Dies zeigt deutlich, daß der Benzylrest notwendig ist und wesentlich zur Stabilität des **A1**· Ag^+ -Komplexes beiträgt, wahrscheinlich durch Bildung eines Sandwichkomplexes mit einem der Calix[4]aren-Benzolringe (Abb. 3a).

Bei H-Brücken-Aggregaten, deren Komponenten keine Benzylgruppen enthalten, kann die Bildung der zur MALDI-TOF-MS-Charakterisierung nötigen Ag^+ -Komplexe durch Cyangruppen gefördert werden, denn diese haben eine außerordentlich hohe Affinität für Ag^+ -Ionen.^[13] Die MALDI-TOF-Spektren von Proben, die durch mindestens 24stündiges Röhren der Aggregate **A4** und **A5** in Gegenwart von 1.5 Äquiv. AgCF_3COO und dem Cyan-substituierten Cyanuratderivat **6** in Chloroform hergestellt wurden, enthalten intensive Signale bei $m/z = 4348.1$ (ber. für

Tabelle 1. MALDI-TOF-MS-Daten der H-Brücken-Aggregate **A1–A6** und **B1–B9**.^[a]

Aggregat	Zusammen-setzung	Stabilität in CHCl_3 ^[b]	$M_{\text{ber.}}$ [Da]	$M_{\text{beob.}}$ [Da] des Ag -Komplexes ^[c]
A1	1 ₃ · 5 ₆	++	4276.1	4278.3
A2	2 ₃ · 5 ₆	++	4072.0	–
A3	3 ₃ · 5 ₆	++	4342.0	–
A4	2 ₃ · 6 ₆	++	4347.9	4348.1
A5	3 ₃ · 6 ₆	++	4618.8	4620.4
A6	4 ₃ · 5 ₆	++	4221.9	4220.0
B1	7 ₃ · 5 ₃	+	1831.9	1831.0
B2	7 ₃ · 8 ₃	+ ^[d]	1919.0	1919.1
B3	7 ₃ · 9 ₃	+	4947.4	4947.9
B4	7 ₃ · 10 ₃	+	3692.2	3692.0
B5	11 ₃ · 5 ₃	+	1828.4	1828.9
B6	11 ₃ · 8 ₃	+	1916.0	1915.0
B7	11 ₃ · 12 ₃	+	2475.2	2476.9
B8	13 ₃ · 5 ₃	–	1495.3	–
B9	14 ₃ · 5 ₃	–	1375.3	–

[a] Nach 24stündiger Umsetzung mit 1.5 Äquiv. AgCF_3COO bei Raumtemperatur. [b] „++“ bedeutet, daß das Aggregat bei Konzentrationen $> 10^{-4}$ M stabil ist, „+“, daß es bei Konzentrationen $> 10^{-2}$ M stabil ist, und „–“, daß es in Lösung nicht stabil ist. [c] Die berechneten Isotopenmuster stimmen gut mit den registrierten Molekülpeaks überein. [d] Das ^1H -NMR-Spektrum enthält für die Cyanurat-NH-Protonen ein komplexes Signal ($\delta \approx 14–16$), das darauf hindeutet, daß die cyclischen hexameren Aggregate mit sich selbst aggregieren.

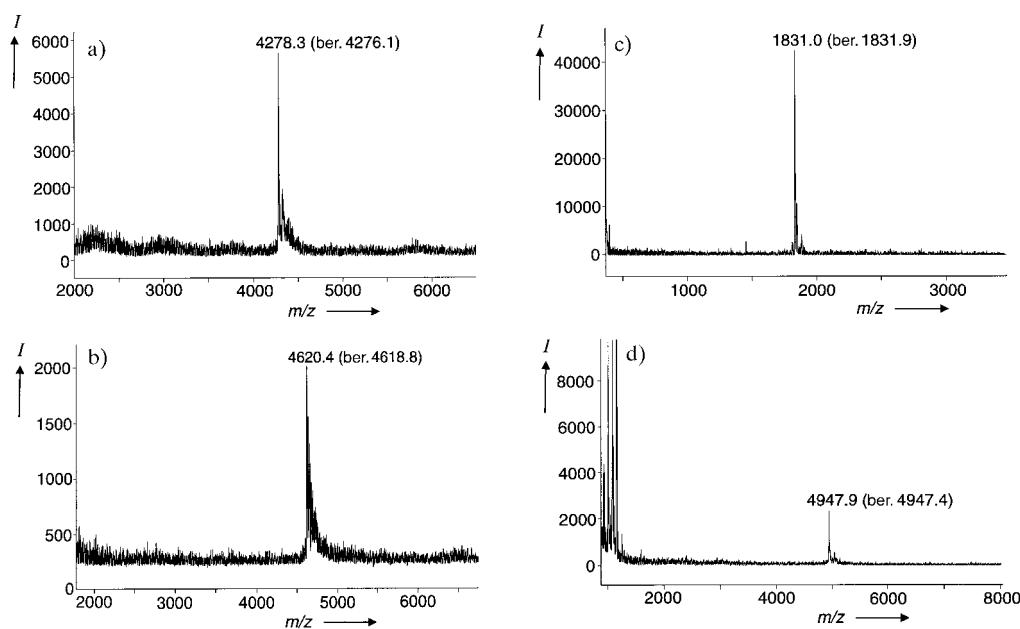


Abb. 2. MALDI-TOF-Spektren der Ag^+ -Komplexe von a) **A1** [$1_3 \cdot 5_6$], b) **A5** [$3_3 \cdot 6_6$], c) **B1** [$7_3 \cdot 5_3$] und d) **B3** [$7_3 \cdot 9_3$].

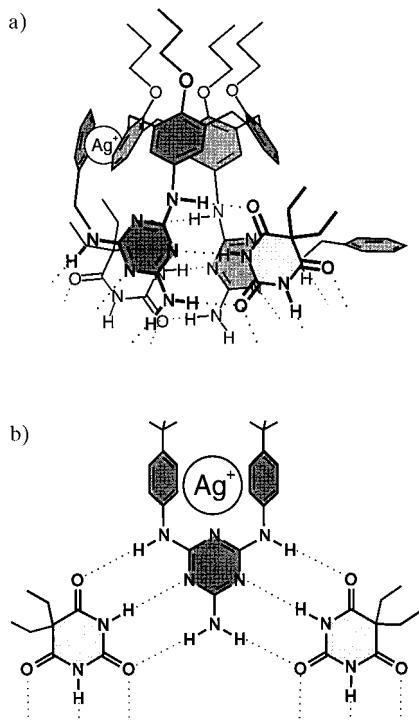


Abb. 3. Strukturvorschlag für die Ag^+ -Komplexe von a) **A1** [$1_3 \cdot 5_6$] und b) **B1** [$7_3 \cdot 5_3$] (zur besseren Übersicht sind nur Teile der Aggregate dargestellt).

das Aggregat **B1** ein sehr scharfes und intensives Signal bei $m/z = 1831.0$ auf (ber. für $\text{C}_{93}\text{H}_{126}\text{N}_{24}\text{O}_9 \cdot ^{107}\text{Ag}^+$: 1831.9) (Abb. 2c). Signale für doppelt oder dreifach geladene Aggregate, z.B. **B1** $\cdot (\text{Ag}^+)_2$ ($m/z = 970.5$) oder **B1** $\cdot (\text{Ag}^+)_3$ ($m/z = 682.6$), oder fragmentierte Aggregate wurden nicht detektiert.

Auch die MALDI-TOF-Spektren von höhermolekularen Aggregaten wie **B3**, das aus drei Molekülen **7** und drei

Molekülen des Calix[4]aren-Derivats **9** besteht, weisen ein entsprechendes Signal für den monovalenten Ag^+ -Komplex auf ($m/z = 4947.9$; ber. für $^{13}\text{C}_3^{12}\text{C}_{303}\text{H}_{453}\text{N}_{27}\text{O}_{21} \cdot ^{107}\text{Ag}^+$: 4947.4). Dies ist das einzige signifikante Signal im Spektrum im Bereich $2000 < m/z < 8000$ (Abb. 2d). Melamine ohne voluminöse Substituenten, z.B. **13** und **14**, bilden mit äquimolaren Mengen des komplementären Barbiturats **5** nur lineare Aggregate vom Typ C mit nicht definierter Zusammensetzung (Abb. 1). MALDI-TOF-Massenspektren von Proben, die durch Rühren dieser Aggregate mit AgCF_3COO erhalten wurden, enthielten kein Signal für die cyclischen hexameren Aggregate **B8** und **B9**. Dies stimmt völlig mit ihrer $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch festgestellten geringen Stabilität in Lösung überein.^[8d]

Die stabilen Ag^+ -Addukte der Aggregate beruhen offenbar auf der Koordination des Ag^+ -Ions durch die aromatischen π -Elektronensysteme der *tert*-Butylphenylgruppen (Abb. 3b). Nur die Phenyl-substituierten Melamine **7** und **13** enthalten im MALDI-TOF-Spektrum intensive Signale der entsprechenden Ag^+ -Komplexe (bei $m/z = 497$ bzw. 385), das Melamin **14** (zwei Butylreste) und das Barbiturat **5** hingegen nicht. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Phenylgruppen mit dem Ag^+ -Ion einen Sandwichkomplex bilden. Die Koordination des Ag^+ -Ions an das Triazin-Stickstoffatom scheint keine bedeutende Rolle zu spielen, weil das Pyrimidin **11**, das kein solches Stickstoffatom enthält, ebenfalls ein intensives MS-Signal für den entsprechenden Ag^+ -Komplex ($m/z = 495.7$) aufweist.

Wir fassen zusammen, daß MALDI-TOF-MS mit Ag^+ -Markierung eine geeignete neue Methode für die massenspektrometrische Charakterisierung von H-Brücken-Aggregaten ist. Das Fehlen von Fragmenten signalen bei Typ A- oder Typ B-Aggregaten im Massenspektrum zeigt, wie schonend diese Technik ist. Die Methode erfordert nur eine Bindungsstelle für das weiche Ag^+ -Ion, um das nichtkovalent aufgebaute Aggregat auf zerstörungsfreie Weise mit einer Ladung

zu versehen. Aromatische π -Donoren, die mit dem Ag^+ -Ion einen Sandwichkomplex bilden können, und Cyangruppen haben sich für diesen Zweck als geeignet erwiesen. Aber grundsätzlich können viele andere Funktionalitäten, wie Acetylene, Ethylene, Amine und Schwefelgruppen ebenfalls stark mit Ag^+ -Ionen wechselwirken.^[19] Diese und andere Ag^+ -Ionophore sind in supramolekularen Systemen relativ häufig. Deshalb sind wir der Meinung, daß MALDI-TOF-MS mit Ag^+ -Markierung eine Methode von allgemeinem Interesse zur MS-Charakterisierung von nichtkovalent aufgebauten Aggregaten oder Wirt-Gast-Komplexen ist.

Experimentelles

Proben wurden hergestellt durch Rühren (24 h) von 5–10 mM Lösungen der Aggregate **A1–A6** und **B1–B9** in CHCl_3 mit 1.5 Äquiv. (pro Aggregat) AgCF_3COO und Mischen von 10 μL der Lösung mit 30 μL einer Lösung von 3 mg L^{-1} 2,5-Dihydroxybenzoësäure in Chloroform. 1 μL der so erhaltenen Lösung wurde auf einen Gold-Probenteller gegeben, das Lösungsmittel wurde in einem warmen Luftstrom entfernt und die Probe zur Analyse ins Massenspektrometer überführt.

Die Bestimmung der H-Brücken-Aggregate vom Typ **A** und **B** wurde durch MALDI-TOF-Massenspektrometrie^[14] unter Verwendung eines Voyager-DE-RP-MALDI-TOF-Massenspektrometers (PerSeptive Biosystems, Framingham, MA, USA) mit verzögter Extraktion durchgeführt.^[20] Es wurde ein 337-nm-UV-Stickstofflaser mit 3 ns-Pulsen verwendet, und die Massenspektren wurden im linearen und im Reflektoren-Modus aufgenommen. Massenbestimmungen wurden zwecks optimaler Korrelation zwischen beobachteter und berechneter Masse mit nichtmanipulierten Spektren durchgeführt (kein Glätten oder Zentrieren etc.).

Eingegangen am 30. Oktober 1997 [Z11105]

Stichwörter: Massenspektrometrie • Nichtkovalente Wechselwirkungen • Supramolekulare Chemie • Wasserstoffbrücken

- [1] G. M. Whitesides, E. E. Simanek, J. P. Mathias, C. T. Seto, D. N. Chin, M. Mammen, D. M. Gordon, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 37–44, zit. Lit.
- [2] Neuer Übersichten zu diesem Thema: a) M. M. Conn, J. Rebek, Jr., *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1647–1668; b) B. Linton, A. D. Hamilton, *ibid.* **1997**, *97*, 1669–1680; c) D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1242–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1154–1194; d) D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2229–2260.
- [3] a) R. M. Grotfeld, N. Branda, J. Rebek, Jr., *Science* **1996**, *271*, 487–489; b) B. C. Hamann, K. D. Shimizu, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1425–1427; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1326–1329; c) O. Mogck, M. Pons, V. Böhmer, W. Vogt, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5706–5712.
- [4] a) P. Jacobozzi, E. Dalcanale, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 665–667; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 613–615; b) D. P. Funeriu, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 99–104; c) W. T. S. Huck, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1304–1306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1213–1215; d) M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Nature* **1995**, *378*, 469–471.
- [5] W. T. S. Huck, R. Hulst, P. Timmerman, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1006–1008; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1046–1049.
- [6] a) S. Tirumala, J. T. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2769–2776; b) M. Mammen, E. E. Simanek, G. M. Whitesides, *ibid.* **1996**, *118*, 12614–12623; c) J. L. Sessler, R. Wang, *ibid.* **1996**, *118*, 9808–9809; d) A. Marsh, M. Silvestri, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.* **1996**, 1527–1528; e) C. M. Drain, K. C. Russell, J.-M. Lehn, *ibid.* **1996**, 337–338; f) J. P. Mathias, E. E. Simanek, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4326–4340.

- [7] a) S. C. Zimmerman, F. Zeng, D. E. C. Reichert, S. V. Kolotuchin, *Science* **1996**, *271*, 1095–1098; b) P. Thiagarajan, F. Zeng, C. Y. Ku, S. C. Zimmerman, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1221–1226.
- [8] a) P. Timmerman, R. H. Vreekamp, R. Hulst, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, K. Rissanen, K. A. Udachin, J. Ripmeester, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1823–1832; b) M. Mascal, N. M. Hecht, R. Warmuth, M. H. Moore, J. P. Turkenburg, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2348–2350; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2204–2206; c) A. Zafar, J. Yang, S. J. Geib, A. D. Hamilton, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2327–2330; d) J. P. Mathias, E. E. Simanek, J. A. Zerkowski, C. T. Seto, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4316–4325.
- [9] Übersicht: M. Vincenti, *J. Mass Spectrom.* **1995**, *30*, 925–939.
- [10] a) K. C. Russell, E. Leize, A. van Dorsselaer, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 244–248; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 209–213; b) X. Cheng, Q. Gao, R. D. Smith, E. E. Simanek, M. Mammen, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2204–2206; c) *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1995**, *9*, 312–316.
- [11] a) H. C. Kang, A. W. Hanson, B. Eaton, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1979–1985; b) J. Gross, G. Harder, F. Vögtle, H. Stephan, K. Gloe, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 523–526; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 481–484.
- [12] a) A. Ikeda, H. Tsuzuki, S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 2073–2080; b) O. Struck, L. A. J. Chrisstoffels, R. J. W. Lugtenberg, W. Verboom, G. J. van Hummel, S. Harkema, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2487–2493.
- [13] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Silber, Teil B6*, Springer, Berlin, **1975**, S. 346–353.
- [14] a) M. Karas, D. Bachmann, U. Bahr, F. Hillenkamp, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1987**, *78*, 53–68; b) F. Hillenkamp, M. Karas, *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 1193A–1203A.
- [15] R. H. Vreekamp, M. Hubert, J. P. M. van Duynhoven, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1306–1309; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1215–1218.
- [16] Wir haben die Cl^- -Markierungs-ES-MS-Technik an verschiedenen Aggregaten vom Typ **A** ohne Erfolg getestet. Dies stimmt mit den Ergebnissen der Arbeitsgruppe von Whitesides überein.^[10b]
- [17] Die Verwendung von 4.0 Äquiv. AgCF_3COO führt zur vollständigen Zerstörung der Aggregate.
- [18] Bemerkenswerterweise bilden die Aggregate **A2** und **A3** keine stabilen Ag^+ -Komplexe, obwohl Calix[4]arene über die Arenringe am „upper rim“ stark mit Ag^+ -Ionen wechselwirken.^[12] Dies wird durch intensive Signale für die Ag^+ -Komplexe der Calix[4]arene **2** und **3** in den MALDI-TOF-Massenspektren bestätigt. Offenbar verliert das Calix[4]aren-Gerüst bei der Bildung des H-Brücken-Aggregats seine Affinität für Ag^+ -Ionen, wahrscheinlich, weil sich die Konformation des Gerüsts dabei extrem verändert. Eine Kristallstrukturanalyse des Aggregats **A3** ergab, daß die Melamin-substituierten aromatischen Kohlenstoffatome 4.05 Å voneinander entfernt sind,^[8a] d.h. 0.75 Å weniger als der optimale Abstand, der bei der Kristallstruktur des Calix[4]aren- Ag^+ -Komplexes ermittelt wurde.^[12a] Die Bildung der H-Brücken- Aggregate läßt daher zuwenig Platz für die Komplexierung der Ag^+ -Ionen zwischen den coplanaren Arenringen des Calix[4]aren-Fragments.
- [19] Für einen allgemeinen Überblick über funktionelle Gruppen, die mit Ag^+ -Ionen wechselwirken: *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Silber, Teil B5–B7*, Springer, Berlin, **1975**.
- [20] M. L. Vestal, P. Juhasz, S. A. Martin, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1995**, *9*, 1044–1050.